

УДК 546.815'24+546.47'24

ГРЫЦИВ В. И., ТОМАШИК В. Н., ОЛЕЙНИК Г. С.,
ТОМАШИК З. Ф.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ PbTe — ZnTe

При взаимодействии между полупроводниками $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$ получают материалы, свойства которых можно изменять в широком диапазоне. Фазы, образующиеся на основе этих соединений, почти не исследованы.

Цель настоящей работы — изучение методами физико-химического анализа диаграммы состояния системы PbTe—ZnTe.

Теллурид свинца получали сплавлением Pb марки С-000 и Te марки ТА-1 при 950°C в эвакуированных до 10^{-3} мм рт. ст. графитизированных кварцевых ампулах; Pb и Te предварительно очищали от оксидов вакуумным переливанием. Из ZnTe полупроводниковой чистоты удаляли избыточный Zn путем отгонки при $700\text{--}800^{\circ}\text{C}$ в течение 10–12 час. Дифференциально-термический анализ (ДТА) про-

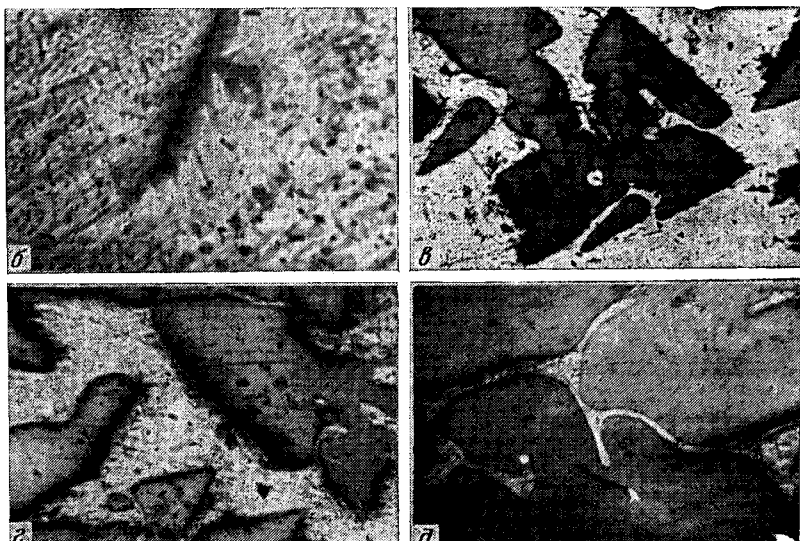
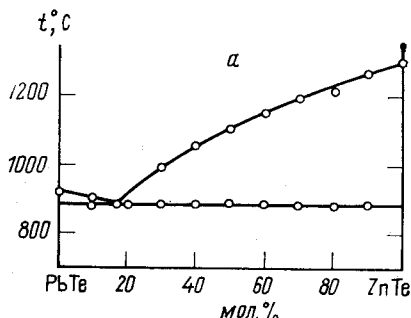


Диаграмма состояния (а) и микроструктура сплавов системы PbTe—ZnTe, содержащих: б — 15 ($\times 290$); в — 50, 70 и 90 мол. % ZnTe ($\times 98$)

водили на установку, состоящей из двух спаренных потенциометров ЭПП-09 МЗ. Температуру измеряли предварительно проградуированными по реперным точкам хромель-алюмелевыми (до 1000°С) и Pt—Pt/Rh (выше 1000°С) термопарами. Температуры фазовых превращений определяли из кривых охлаждения. Скорость охлаждения в данной системе не влияет на температуру фазовых равновесий, следовательно, переохлаждение расплавов незначительно.

Диаграмма плавления системы PbTe—ZnTe имеет простой эвтектический вид, эвтектика находится при 17 ± 1 мол.% ZnTe и кристаллизуется при $887 \pm 3^\circ\text{C}$ (рисунок, а). Исследование микроструктуры механически полированных образцов проводили с помощью металлмикроскопа МИМ-7. Данные микроструктурного анализа свидетельствуют о двухфазности всех изученных сплавов (рисунок, б—д). Сплав с концентрацией ZnTe 15 мол.% близок к эвтектическому и содержит некоторое количество PbTe на фоне мелкозернистой смеси. В заэвтектических сплавах количество ZnTe монотонно увеличивается. Результаты исследования микроструктуры подтверждают эвтектический тип диаграммы состояния. Взаимная растворимость компонентов не изучена, однако согласно [1] она незначительна и составляет менее 1 мол.% при 720°С.

Для получения информации о характере взаимодействия в расплаве проведен расчет термодинамических свойств вдоль линии ликвидуса. Коэффициент активности f находили по уравнению

$$\ln f = \ln a - (\Delta H_{\text{пл}}/RT_{\text{пл}})(T_L - T_{\text{пл}}/T_L) \quad (1)$$

где a — мольная доля растворителя при температуре начала кристаллизации сплава, $\Delta H_{\text{пл}}$, $T_{\text{пл}}$ — теплота и температура плавления растворителя. Избыточную парциальную энергию смещения определяли как

$$\Delta \bar{G}_{\text{изб}} = RT \ln f \quad (2)$$

Для расчетов использовали следующие значения теплот и температур плавления [2]: 35,56 кдж/моль, 1197°К и 57,74 кдж/моль, 1571°К для PbTe и ZnTe соответственно. Термодинамические свойства сплавов вдоль кривой ликвидуса, полученные в результате расчетов по уравнениям (1), (2), приведены ниже:

$T, ^\circ\text{K}$	a	$-\ln f$	$-\Delta \bar{G}_{\text{изб}},$ дж/моль	T_L	x_L
Сторона ZnTe					
1174	0,90	0,0347	337,3	0,9658	0,9319
1160	0,83	0,0715	686,7	0,9308	0,8917
Сторона ZnTe					
1543	0,90	0,0248	316,8	0,9755	0,9226
1494	0,80	-0,0060	-74,2	1,0060	0,7952
1467	0,70	0,0416	527,6	0,9592	0,7298
1426	0,60	0,0589	695,4	0,9427	0,6365
1379	0,50	0,0745	850,6	0,9282	0,5387
1332	0,40	0,1189	1311,3	0,8879	0,4505
1270	0,30	0,1504	1581,5	0,8601	0,3488
1160	0,17	0,1971	1893,1	0,8209	0,2071

Точность измерения температуры $\pm 3^\circ\text{C}$; следовательно, погрешность в расчетах $\Delta \bar{G}_{\text{изб}}$ не превышает ± 25 дж/моль. В системе PbTe—ZnTe наблюдается отрицательное отклонение активности по сравнению с концентрацией, что указывает на сильное взаимодействие разнородных молекул. Об этом также свидетельствует отрицательное значение парциальной избыточной энергии смещения. Однако для более достоверной трактовки характера взаимодействия компонентов в растворе необходимы прямые термодинамические исследования. Сильное взаимодействие между ZnTe и PbTe должно учитываться при получении монокристаллических образцов теллуридов Zn и Pb из растворов в расплаве, так как жидкость содержит высокую концентрацию ассоциатов, что должно сказаться на свойствах монокристаллов.

Литература

1. Rosenberg A. J., Grierson R., Woolley J. C., Nield P. Trans. AIME, v. 230, 342 (1964).
2. Герасимов Я. И., Крестовников А. Н., Горбов С. И. Термодинамика в цветной металлургии, т. 6. М., «Металлургия», 1974.

Житомирский государственный педагогический институт
им. И. Я. Франко
Институт полупроводников
Академии наук УССР

Поступила
25 сентября 1978 г.